

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-228221

(43)Date of publication of application : 16.08.1994

(51)Int.Cl. C08F 4/52
C08F 36/02

(21)Application number : 05-317318

(71)Applicant : MICHELIN & CIE
ELF ATOCHEM SA

(22)Date of filing : 24.11.1993

(72)Inventor : ROBERT PIERRE
SPITZ ROGER

(30)Priority

Priority number : 92 9214145 Priority date : 23.11.1992 Priority country : FR

(54) CATALYST FOR THE POLYMERIZATION OF DIOLEFIN, ITS PREPARATION, AND ITS USE FOR THE PREPARATION OF POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst for the polymerization of diolefins having an excellent polymerization activity and to obtain a (co)polymer having stereospecific cis-form by supporting a particular compound to a support in the form of dihalogenated magnesium.

CONSTITUTION: A solution, prepared by dissolving a support based on halides of Mg in a swelling agent such as THF in the presence of the compds. of one or more metals having an atomic number of 57 to 71 or 92, is added in an inert hydrocarbon solvent maintained below 0° C, and solid precipitates generated by the reaction of the support with the metal compound are recovered. The solid precipitates are washed with inert hydrocarbons, dried, and recovered as a catalyst when a metal compound of a starting material is a halide. When a metal compound of a starting material is not a halide, a solid reactant is halogenated. The halogenated solid reactant is washed with a hydrocarbon solvent, dried, and one or more organic compounds of Al of the formula (X is a halogen, R1 is H or a 1-8C alkyl; (m) is 0 to 2) are added, and then dried after washed to form the objective catalyst.

X, AlR'₃-■

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3546966

[Date of registration] 23.04.2004

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-228221

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/52	M F G	7242-4 J		
36/02	M P R	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数17 F D (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平5-317318	(71)出願人	591002566 コムパニー セネラル デ エタブリッ スマン ミシュランーミシュラン エ コ ムパニー フランス国 63040 クレルモン フェラ ン セデックス クール サブロン 12
(22)出願日	平成 5 年(1993)11月24日	(71)出願人	591004685 エルフ アトケム ソシエテ アノニム ELF ATOCHEM SOCIETE ANONYME フランス国 92800 ビュトー ラ デフ ァンス 10 クール ミシュレ 4-8
(31)優先権主張番号	9 2 1 4 1 4 5	(74)代理人	弁理士 越場 隆
(32)優先日	1992年11月23日		最終頁に続く
(33)優先権主張国	フランス (F R)		

(54)【発明の名称】 ジオレフィン重合触媒と、その製造方法と、そのポリマー合成への応用

(57)【要約】

【目的】 共役ジエンの (共) 重合用担体担持固体触媒。

【構成】 下記 A ~ E の反応生成物を主成分とする触媒：

- A. $MgCl_2$ の固体の担体、
- B. 担体の膨張剤 (エーテル、好ましくは T H F)、
- C. 原子番号57~71または92の金属から選択される金属塩、この金属塩がハロゲン化物でない場合には、さらに、
- D. ハロゲン化アルミニウム化合物およびアルミニウムを含まないハロゲン化物から選択されるハロゲン化剤、
- E. アルミニウムの有機誘導体 (ハロゲン化剤がアルミニウムのハロゲン化物の場合は必須要件、ハロゲン化剤がアルミニウム誘導体の場合には任意)。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記A～Eの反応生成物で構成されることを特徴とする担体に担持された金属原子を含む担体担持触媒：

A. ジハロゲン化マグネシウムの形をした固体の担体、
B. 担体の膨張剤、
C. メンデレーフ元素周期表の原子番号57～71または92の金属の中から選択される少なくとも1種の希土類金属の化合物、この金属化合物がハロゲン化物でない場合には、

D. 式： $X_n AlR_{3-n}$ （ここで、Xは塩素、臭素、ヨウ素、フッ素原子を表し、Alはアルミニウムを表し、Rは炭素数1～15のアルキル基を表し、nは1～3の数字である）で表されるアルミニウムのハロゲン化物および交換可能なハロゲンを有するアルミニウムのハロゲン化誘導体以外のハロゲン化物で構成される群の中から選択されるハロゲン化剤、また、固体反応物には担体膨張剤は残留せず、さらに、

E. 式： $X_m Al(R')_{3-m}$ （ここで、Xはハロゲン原子を表し、Alはアルミニウムを表し、R'は水素原子または炭素数1～8のアルキル基を表すが、3つの置換基R'が同時に水素原子を表すことはなく、mは0、1または2を表す）で表される少なくとも1種のアルミニウムの有機誘導体（この有機誘導体は必要に応じて用いられるハロゲン化剤がアルミニウムを含まないハロゲン化物である場合には必ず使用し、ハロゲン化剤がアルミニウムを含む場合には使用してもしなくてもよい）。

【請求項2】 担体を構成するジハロゲン化マグネシウムがジクロロマグネシウムである請求項1に記載の触媒。

【請求項3】 担体の膨張剤がエーテルである請求項1に記載の触媒。

【請求項4】 上記のエーテルがテトラヒドロフランである請求項3に記載の触媒。

【請求項5】 希土類金属化合物がハロゲン化物および炭素数2～12のカルボン酸の塩で構成される群の中から選択される請求項1～4のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項6】 カルボン酸の塩が芳香族溶媒中に溶解されて、炭素数2～12および炭素数2～5の分子量の異なる2種類のカルボン酸の状態が存在する請求項5に記載の触媒。

【請求項7】 分子量の異なる2種類のカルボン酸が2-エチルヘキサン酸および酢酸である請求項5に記載の触媒。

【請求項8】 金属がネオジムである請求項1～7のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項9】 下記一連の操作を行って共沈で製造することを特徴とする担体に固定された金属原子を含む担体担持触媒の調製方法：

(1) メンデレーフの元素周期表の原子番号が57～71また

は92の金属の少なくとも1種の化合物の存在下に、マグネシウムのジハロゲン化物をベースとした担体をこの担体の膨張剤に溶解し、(2) 得られた溶液を0℃以下の温度に保った不活性炭化水素溶媒に添加し、(3) 担体と金属化合物との反応で生じた固体沈澱物を回収し、(4) 固体沈澱物を不活性炭化水素溶媒で洗浄し、(5) 乾燥、必要な場合にはさらに膨張剤の抽出および／または錯体化を行って、単離した固体から膨張剤を除去し、(6) 出発材料の金属化合物がハロゲン化物の場合には、触媒を回収し、(7) 出発材料の金属化合物がハロゲン化物の形でない場合には、膨張剤を除去した固体反応物をハロゲン化し、(8) ハロゲン化された固体反応物を炭化水素溶媒で洗浄し、乾燥し、(9) $X_m AlR'_{3-m}$ （ここで、各記号の意味は上記のとおり）で表される少なくとも1種のアルミニウムの有機化合物を添加し、(10) 不活性炭化水素溶媒で洗浄後、乾燥して固体触媒を回収する。

【請求項10】 金属化合物担体が塩化マグネシウムであり、膨張剤がテトラヒドロフランである請求項9に記載の方法。

【請求項11】 金属化合物がハロゲン化物、炭素数2～12のカルボン酸の塩および炭素数2～12および炭素数2～5の分子量の異なる2種類のカルボン酸の存在下に芳香族溶媒に溶解した炭素数2～12のカルボン酸の混合塩で構成される群の中から選択される請求項10に記載の方法。

【請求項12】 下記A～Gを特徴とする担体に固定された金属原子を含む担体担持触媒の調製方法：

A. マグネシウムのジハロゲン化物をベースとした担体を担体の膨張剤に溶解する工程、

B. 炭素数2～12および炭素数2～5の分子量が異なる2種類のカルボン酸の存在下で沸点に加熱した芳香族溶媒に溶解した炭素数2～12のカルボン酸と原子番号57～71または92の希土類金属の少なくとも1種の化合物とを反応させて混合塩を調製する工程、

C. 不活性炭化水素溶媒中で工程Aで得られた膨張済み担体と工程Bで得られた混合塩とを反応させて固体反応物を回収する工程、

D. 担体と膨張剤のモル比（担体／膨張剤）が1：0.5となるまで固体反応物を乾燥させて、固体反応物から膨張剤を部分的に抽出する工程、

E. 残留する膨張剤を抽出し、不活性炭化水素溶媒の存在下で固体反応物をハロゲン化する工程、

F. ハロゲン化した固体反応物を単離し、炭化水素溶媒で洗浄し、乾燥させる工程、

G. 工程Eで用いるハロゲン化剤がアルミニウムの有機ハロゲン化物でない場合にはハロゲン化物と一緒に有機アルミニウム化合物を必ず使用し、工程Eで用いたハロゲン化剤がアルミニウムの有機ハロゲン化物である場合には、有機アルミニウム化合物の使用は任意である。

【請求項13】 マグネシウムのジハロゲン化物が塩化

マグネシウムであり、膨張剤がテトラヒドロフランであり、膨張剤の除去試薬およびハロゲン化剤が式 $X_n AlR_{3-n}$ （記号の意味は上記と同じ）に対応する単一の化合物である請求項12に記載の方法。

【請求項14】 混合塩が2-エチルヘキサン酸および酢酸の存在下にトルエンに溶解したネオジムトリ（2-エチルヘキサノエート）である請求項12または13に記載の方法。

【請求項15】 下記A～Eの反応生成物で構成される有機金属触媒を用いて炭化水素溶媒中で少なくとも1種の共役ジエンを重合させることを特徴とする共役ジエンポリマーの重合および共重合方法：

- A. ジハロゲン化マグネシウムの形の固体の担体、
- B. 担体の膨張剤、
- C. メンデレーフの元素周期表の原子番号57～71または92の中から選択される少なくとも1種の金属の化合物、
- D. 式： $X_n AlR_{3-n}$ （ここで、Xは塩素、臭素、ヨウ素、フッ素原子を表し、Alはアルミニウムを表し、Rは炭素数1～15のアルキル基を表し、nは1～3の数字である）で表されるハロゲン化アルミニウム化合物およびアルミニウムのハロゲン化誘導体以外のハロゲン化物で構成される群の中から選択されるハロゲン化剤、
- E. 式： $X_m Al(R')_{3-m}$ （ここで、Xはハロゲン原子を表し、Alはアルミニウムを表し、R'は水素原子または炭素数1～8のアルキル基を表すが、3個の置換基R'が同時に水素原子を表すことはなく、mは0、1または2を表す）で表される少なくとも1種のアルミニウムの有機誘導体（ただし、必要に応じて用いられるハロゲン化剤がアルミニウムを含まないハロゲン化物である場合にはこの有機誘導体を必ず使用し、ハロゲン化剤がアルミニウムを含む場合には使用してもしなくてもよい）。

【請求項16】 マグネシウムのジハロゲン化物が塩化マグネシウムであり、膨張剤がテトラヒドロフランであり、膨張剤の除去試薬およびハロゲン化剤が式 $X_n AlR_{3-n}$ （記号の意味は上記と同じ）に対応する単一の化合物である請求項15に記載の方法。

【請求項17】 混合塩が2-エチルヘキサン酸および酢酸の存在下にトルエンに溶解されたネオジムのトリ（2-エチルヘキサノエート）である請求項15または16に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は共役ジエンの重合で使用可能な高い活性を有する担体に担持された固体触媒と、その製造方法と、共役ジエンの重合体または共重合体の製造へのその応用とに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 共役ジエンの重合触媒としてランタナイド(lanthanide)を用いることは当業者に周知である。希

土類をベースとした触媒組成物が各種報告されている。一番多いのは希土類のハロゲン化物に関するものである。例えば、“Sci. Sin. 13 (8), 1339 (1964)”には三塩化イットリウムを用いる方法が記載されており、ベルギー国特許第 644, 291号には三塩化セリウムを用いる方法が記載されている。しかしこれら塩は、重合溶媒として用いられる脂肪族または芳香族炭化水素溶媒中での溶解性が非常に悪いため、これらの触媒組成物は不均質性(heterogene)を有し、触媒活性が弱い。そのため工業規模での利用は大きく制限されている。

【0003】 この欠点を解決するための方法が種々報告されており、例えばトリアルキルアルミニウム化合物と電子供与体で錯体化した希土類のトリハロゲン化物とを反応させて得られる2成分触媒系があり、“Journal of Polymer Science - Polymer Chemistry, 19P. 3345 (1980)”にはアルコールを使用する方法が記載されており、“Macromolecules, 15, p. 230 (1982)”にはテトラヒドロフランを使用する方法が記載されている。

【0004】 別の解決方法として“Kautschuk und Gummi Kunststoffe 22, p. 293 (1969)”には希土類元素のカルボン酸塩、特にネオジムのカルボン酸塩と、ハロゲン化剤と、トリアルキルアルミニウム化合物との反応によって得られる3成分触媒系が記載されている。この場合のハロゲン化剤はアルキルアルミニウムのハロゲン化誘導体を使用することができる。

【0005】 また、4成分触媒系を用いる方法も提案されている。例えばヨーロッパ特許第7027号にはルイス塩基とランタノイド系金属のカルボン酸塩との反応生成物と、有機アルミニウム化合物、アルキルアルミニウムのハロゲン化物および共役ジエンとを反応させて得られる触媒系が記載されている。さらに、“Journal of Macromolecular Science - Chemistry, A 26 (2 § 3) p. 405-416, (1989)”には有機アルミニウム化合物とアルキルアルミニウムのハロゲン化物との存在下にオレフィンとアクリル酸とのコポリマーに担持させたネオジウム錯体で構成される触媒系が報告されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記公知の触媒系で必要なデリケートな操作および／または複雑な操作を必要とせず、所望のマイクロ構造を有する共役ジエンポリマーおよびコポリマーを得ることができる、担体に担持された経時的に安定で、活性が高い固体触媒を提供することにある。この触媒は予備重合も予備処理も必要としない。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、下記のA～Eの反応生成物を含むことを特徴とする担体に固定された金属原子を含む共役ジエンの重合および共重合に使用される担体担持固体触媒を提供する：

- A. ジハロゲン化マグネシウムの形の固体の担体、

B. 担体の膨張剤、

C. メンデレーフ(Mendeleev) 元素周期表の原子番号が57~71または92の金属の中から選択される少なくとも1種の金属化合物、この金属化合物がハロゲン化物の形でない場合には、

D. 式: $X_n AlR_{3-n}$ (ここで、Xは塩素、臭素、ヨウ素、フッ素原子を表し、Alはアルミニウム原子を表し、Rは炭素数1~15のアルキル基を表し、nは1~3の数字である) で表されるハロゲン化アルミニウム化合物または交換可能なハロゲンを有するアルミニウムのハロゲン化誘導体以外のハロゲン化物で構成される群の中から選択される少なくとも1種のハロゲン化剤、固体反応物中に残留する膨張剤は反応後に除去する、さらに、

E) 式: $X_m AlR'_{3-m}$ (ここで、Xはハロゲンを表し、R'は水素原子または炭素数1~8のアルキル基を表すが、3個の置換基が同時に水素原子を示すことはなく、mは0、1または2を表す) で表されるアルミニウムの有機誘導体 (この有機誘導体は、ハロゲン化剤がアルミニウムを含まない場合は必ず使用し、ハロゲン化剤がアルミニウムを含有する場合には使用してもしなくてもよい)。

【0008】本発明で使用される固体担体は膨張剤の作用でその架橋面を広げることができる。使用される固体担体はマグネシウムのジハロゲン化物、好ましくはジクロロマグネシウムである。ジクロロマグネシウムは無水物であるのが好ましいが、ごく少量の水分を含有していてもよい。

【0009】本発明で使用する膨張剤は担体の架橋面を広げることができ且つ担体との反応後に除去できるものでなければならない。エーテルが適しており、好ましくはテトラヒドロフランを用いる。

【0010】本発明で用いられる担体に固定される金属化合物はメンデレーフの元素周期表の原子番号57~71または92の金属の中から選択される全ての金属の化合物で、単独でまたは原子番号が異なる複数の金属の混合物でもよい。好ましい金属化合物はセリウム、ランタン、プロセロジウム、ネオジムの3価の塩、市販の混合物「ジジウム(didymium)」、ウランの4価の塩、特にトリクロロネオジウムあるいは炭素数2~12のカルボン酸の3価または4価の塩または炭素数2~12および炭素数2~5の互いに異なる分子量を有する2つのカルボン酸の存在下に溶媒 (好ましくはトルエン) に溶解した炭素数2~12のカルボン酸の混合塩である。金属塩を作ることでカルボン酸の例は酢酸、酪酸、n-ヘキサン酸、n-ヘプタン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ベルサチック(versatigue)酸である。

【0011】金属塩中に存在する金属は触媒活性を与えることが可能な量で変えることができ、膨張前の担体の重量に対して1~20重量%にすることができ、好ましくは膨張前の担体重量に対して10重量%の割合にする。

【0012】金属化合物がカルボン酸塩の形の時には、モノマー単位がシス状態の鎖の共役ジエンのポリマーまたはコポリマーを得るためにはハロゲン化剤を使用する必要がある。本発明で使用するハロゲン化剤は下記で構成される群の中から選択することができる:

a) 式: $X_n AlR_{3-n}$ (ここで、各記号の意味は上記と同じ) で表されるアルミニウムのハロゲン化誘導体、その好ましいものの例は塩化ジメチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム、二塩化メチルアルミニウム、二塩化エチルアルミニウム、アルミニウムの三二塩化物、アルミニウムの三塩化物、ヨウ化ジエチルアルミニウム、臭化ジエチルアルミニウム等である。

b) 交換可能な不安定なハロゲンを有するハロゲン化物、例えばアルキルモノまたはポリハロゲン化物、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ベンジル、好ましくは塩化ブチル、塩化ターシャールブチル、塩化ベンジル、プロモベンゼン、塩酸等。

c) アルミニウムの誘導体でない金属のハロゲン化物、例えば PCl_5 , $ZnCl_2$, $ZnCl_4$ 等。

【0013】ハロゲン化剤がアルミニウムのハロゲン化誘導体でない場合は、触媒は上記反応生成物の他に式: $X_m AlR'_{3-m}$ (ここで、各記号の意味は上記の通り) で表されるアルミニウムの有機化合物を含む必要がある。しかし、ハロゲン化剤として式 $X_n AlR_{3-n}$ で表されるアルミニウム含有化合物を使用した場合には、上記化合物の使用は任意である。この化合物の例としてはジエチルアルミニウムの水素化物、ジイソブチルアルミニウムの水素化物、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが挙げられる。

【0014】本発明の触媒は以下の2つの方法で製造することができる。第1の方法では、下記一連の操作を行って共沈で触媒を調製する:

(1) 金属化合物の存在下で膨張剤に担体を膨張剤の沸点の温度で溶解し、

(2) 得られた溶液を低温すなわち0℃以下、好ましくは-40℃以下で不活性炭化水素溶媒中へ添加し、

(3) 担体と金属化合物との反応で得られた固体を回収し、

(4) 固体を不活性炭化水素溶媒で洗浄し、

(5) 単離した固体から膨張剤を抽出および/または錯体化し、(この膨張剤の除去は、先ず室温、次に100℃を越える温度、特に100~150℃好ましくは120℃付近で乾燥し、必要な場合にはさらに抽出剤および/または錯体化剤: $X_n AlR_{3-n}$ (ここで、各記号の意味は上記の通り) を用いて膨張剤を完全に乾燥させる。好ましい膨張剤の抽出/錯体化試薬はジエチルアルミニウムの塩化物である)

(6) 出発材料の金属塩が金属のカルボン酸塩である時のハロゲン化をハロゲン化剤を用いて公知の方法で行い、

(7) 炭化水素溶媒を用いてハロゲン化された反応固体を

洗浄し、乾燥し、

(8) ハロゲン化剤が式： $X_n AlR_{3-n}$ （ここで、各記号の意味は上記の通り）で表される化合物でない場合には、乾燥後の反応固体に式： $X_m AlR'_{3-m}$ （ここで、各記号の意味は上記の通り）で表されるアルミニウムの有機化合物を添加して活性触媒にする。

【0015】この第1の方法は金属化合物のハロゲン化合物またはカルボン酸塩の種類に無関係に適用でき、カルボン酸塩が単一塩の場合でも混合塩の場合でも適用することができる。

【0016】第2の方法は下記一連の操作で触媒を調製するもので、優先的に実施されるものである：

(1) 膨張剤に膨張剤の沸点の温度で担体を溶解させ、
(2) 得られた溶液を低温、例えば $-40^{\circ}C$ 以下の温度で不活性化水素溶媒中に添加し、(3) 担体と膨張剤との反応によって得られた固体を回収し、(4) 固体を不活性化水素溶媒で洗浄し、(5) 固体を回収し、室温で乾燥して担体と膨張剤のモル比（担体／膨張剤）が1：1.5である膨張した担体を得、(6) 膨張した担体を不活性化水素溶媒中に懸濁し、(7) この懸濁液に、芳香族溶媒中でこの溶媒の沸点の温度で炭素数2～12および炭素数2～5の互いに異なる2種類の分子量を有するカルボン酸と反応させて得られた炭素数2～12のカルボン酸の混合金属塩の溶液を添加し、(8) 膨張した担体とカルボン酸の金属塩溶液とを攪拌下に溶媒の沸点以下の温度で加熱し、(9) 反応固体を回収し、(10) 先ず室温で、次に $100^{\circ}C$ 以上の温度、特に $100\sim 150^{\circ}C$ 、さらに好ましくは $120^{\circ}C$ 付近で乾燥させて反応固体から膨張剤を抽出および／または錯体化し、(11) 担体と膨張剤とのモル比（担体／膨張剤）が1：0.5である担体に担持された固体金属成分を回収し、(12) 残留している膨張剤を抽出し、炭化水素溶媒中に溶液化したアルミニウムを主成分としたハロゲン化剤で金属成分をハロゲン化し、(13) ハロゲンされた固体反応物すなわち触媒を単離し、室温で乾燥する。

【0017】残留する膨張剤の抽出剤／錯体化剤およびハロゲン化剤は、式： $X_n AlR_{3-n}$ （ここで、各記号の意味は上記の通り）に対応する単一化合物にするのが好ましい。ハロゲン化剤が式： $X_m AlR'_{3-m}$ に対応した化合物である場合には、触媒中に $X_m AlR'_{3-m}$ （ここで、各記号の意味は上記の通り）で表されるアルミニウムの有機化合物が含まれていてもよい。一方、ハロゲン化の化合物が $X_n AlR_{3-n}$ に対応しない場合には、上記アルミニウム有機化合物が触媒成分として存在することが必須である。

【0018】本発明触媒は共役ジエンを重合および共重合して立体特異的なシス構造を有するホモポリマーおよびコポリマーを得るのに使用することができる。重合可能なジエンモノマーの例はブタジエン-1, 3、イソブレン、2, 3-ジメチルブタジエン、ペンタジエン-

1, 3, 2-メチルペンタジエン-1, 3である。

【0019】本発明触媒を用いた重合は公知方法で実施することができる。好ましくは、共役ジエンの溶媒重合で通常使用される環状脂肪族、脂肪族または芳香族の不活性化炭化水素溶媒を用いて行う。好ましくは脂肪族溶媒、特にヘプタンおよびシクロヘキサンが適当である。重合および共重合反応は温度 $40^{\circ}C\sim 120^{\circ}C$ 、好ましくは $60^{\circ}C$ 付近で行う。本発明方法で得られるポリマーおよびコポリマーは公知の方法でグラフト化され、官能化または架橋(jumpe)されてもよく、ゴム製品、特にタイヤ(enveloppes depneumatiques)製造時の主混合成分として使用できる。以下、本発明の実施例を説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではない。全ての実施例で、操作はアルゴン雰囲気下に行い、溶媒はアルゴンパージ下で3オングストロームのモレキュラーシーブで予め脱水し、固有粘度はトルエンの1g／リットル溶液で温度 $25^{\circ}C$ で測定した。

【0020】

【実施例】

20 実施例 1

触媒の調製

この実施例では第1の調製方法すなわち共沈法で本発明触媒を製造した。反応器内に100mlのテトラヒドロフラン(THF)を入れ、次いで3gの塩化マグネシウム無水物($MgCl_2$)と、0.28gのトリクロロネオジム($NdCl_3$)とを導入する。塩化マグネシウムとトリクロロネオジムが完全に溶解するまでTHFの沸点に反応物を加熱する。次いで、得られた溶液を、エタノール／液体窒素浴中で $-50^{\circ}C$ に冷却したヘプタン300mlを入れたシュレンク(Schlenck)管へ素早く移すと固体が生成する。固体を回収し、室温にヘプタン300mlで2回洗浄する。洗浄後、固体を減圧下で最初は室温で、次は $120^{\circ}C$ で重量が一定になるまで乾燥させる。緑色の固体4.2gを得る。次いで、この緑色複合生成物をジエチルアルミニウムの塩化物の1Mヘプタン溶液20mlに懸濁し、反応媒体を $60^{\circ}C$ で60分間攪拌する。青色になった固体を洗浄し、その後ヘプタン50mlを用いてデカンテーションで回収し、減圧下に室温で乾燥させる。触媒を構成する青色の固体反応生成物3gが得られる。この生成物の原子吸着測定したネオジムの含有量は1.4重量%である。

【0021】重合操作

反応器内に300mlのヘプタンと、1.8mlのトリイソブチルアルミニウムの1M溶液と、上記で得られた触媒45mgとからなる懸濁液を導入し、温度 $15^{\circ}C$ でこの懸濁液に1.5gのブタジエンを加えて40分間温度を $60^{\circ}C$ にする。次いで公知の重合停止剤（メタノール／アセトン混合物）を添加して重合を停止させて下記のマイクロ構造を有するポリブタジエン0.7gを回収する：

シス-1, 4結合の割合 : 98.2%
1, 2結合の割合 : 0.7%

トランスー 1, 4 結合の割合 : 1.1%
 固有粘度 : 4.5dl/g

【0022】実施例2

共沈による触媒の調製

トリクロロネオジムの代わりにテトラヒドロフランを用いて調製したネオジムのトリカプリン酸塩の0.74M溶液2.8 mlを使用すること以外は実施例1と同様の操作を行って触媒を製造する。ネオジムのトリカプリン酸塩はトリクロロネオジムのわずかに酸性溶液とナトリウムのカプリン酸塩の水溶液とを化学量論で反応させて調製する。生成物は減圧下に50℃で乾燥し、テトラヒドロフラン溶液にする。

重合操作

ネオジムのトリカプリン酸塩を使用し、重合時間を90分とする点以外は実施例1と同様に操作する。使用する触媒は0.4重量%のネオジムを含有している。得られたポリブタジエン0.2gのシスー 1, 4 結合の割合は98.1%であり、固有粘度は4.2 dl/gであった。

【0023】実施例3

共沈による触媒の調製

トリクロロネオジムの代わりにネオジムのトリ(2-エチルヘキサン酸塩)の0.35Mトルエン溶液5.95mlを使用すること以外は実施例1と同じ操作を行って、触媒を製造する。

重合操作

上記で調製した4.8重量%のネオジムを含有する触媒13.2mgを用い、重合を60分後に停止すること以外は実施例1と同じ操作をする。得られたポリブタジエン5.2gのシスー 1, 4 結合の割合は98.1%で、固有粘度は3.9 dl/gである。

【0024】実施例4

この実施例では優先的に行われる第2の方法すなわち「含浸」法で本発明の触媒を製造する。

触媒の調製

A) 膨張剤を用いて膨張した担体(MgCl₂ : 1.5 THF)を製造する

シュレンク管内で沸点に加熱したTHFに2.7gの塩化マグネシウムを加えて完全に溶解させる。この溶液を、エタノール/液体窒素の浴中で-30℃まで冷却したヘプタン300 mlを入れた別のシュレンク管に素早く移すと、固体が生成する。この固体を室温のヘプタン300 mlで2回洗浄して回収し、室温で乾燥する。5.9 gの白色粉末(MgCl₂ : 1.5 THF)を得る。

【0025】B) ネオジムの混合塩の調製: (2-エチルヘキサン酸と酢酸との存在下でのトルエン中でのネオジムトリ(2-エチルヘキサノエート)無水物の合成)

エルレンマイヤーフラスコに、約50℃の水40mlと1.6g(40ミリモル)の炭酸ナトリウムを導入する。溶解後、6.32g(44ミリモル)の2-エチルヘキサン酸を加え、完全に溶解するまで温度を90℃に保つ。得られた溶液を

激しく攪拌し、温度を90℃に維持しながら、温度90℃の水20mlに4.8gのNdCl₃・6H₂O(13.3ミリモルのNdCl₃)を溶解して(必要に応じて、NdCl₃溶液の最終pHが1~2となるように塩酸を添加する)予め調製したトリクロロヒドロネオジム溶液を添加する。30分間攪拌してネオジム塩を沈澱させ、懸濁液を濾過してネオジム塩を回収する。塩を熱水で十分に洗浄し、次いで減圧下、80℃で48時間乾燥させると7.4gのネオジムトリ(2-エチルヘキサノエート)無水物が得られる。このネオジムトリ(2-エチルヘキサノエート)8.6g(15ミリモル)を無水トルエン50ml中に懸濁し、2-エチルヘキサン酸2.4ml(15ミリモル)と、酢酸0.86ml(15ミリモル)とを添加する。トルエンの還流によって反応物を攪拌し、ネオジムトリ(2-エチルヘキサノエート)を完全に溶解してネオジムの混合塩溶液を得る。

【0026】C) 担体とネオジム混合塩の反応

10mlのヘプタンを入れたシュレンク管に担体(MgCl₂ : 1.5 THF)2.8gを入れ、得られた懸濁液を攪拌する。この懸濁液に上記ネオジム混合塩溶液3.0mlを加える。反応物の温度を80℃に1時間保ち、その間攪拌を続け、その後生成した固体反応物を単離し、これを先ず室温で乾燥し、次いで減圧下で120℃に加熱する。こうして担体(MgCl₂ : 0.5 THF)に担持された緑色の固体1.9gを得る。

【0027】D) 塩化マグネシウムに担持された触媒の合成

緑色の固体反応物を塩化ジエチルアルミニウムの1Mヘプタン溶液20mlと反応させ、反応媒体を60℃で1時間攪拌し、その後、青色になった固体を回収し、50mlのヘプタンを用いてデカンテーションで2回洗浄した後、減圧下に室温で乾燥させる。5.7重量%のネオジムを含有する活性触媒を得る。

【0028】重合操作

上記で得られた触媒20.7mgを使用し、重合を温度60℃で20分間行うこと以外は実施例1と同じ操作を行う。単離されたポリブタジエン6.8gの1, 4-シス結合含有率は98%で、固有粘度は4.1 dl/gである。

【0029】実施例5(対照実験)

対照実験として行ったこの実施例の目的は担体の架橋面(plans reticulaires)を広げることができる膨張剤が存在することの重要性を示すことにある。

反応系の調製

種々の直径を有する鋼ボール55gを入れた100 ml容の金属製のシュレンク管中に、7.9gの塩化マグネシウム無水物と、1gの1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼンとを導入する。混合物をダンゴーマン(Dangouman)型攪拌器を用い、垂直振幅ストロークを6cmにして周波数7ヘルツ(すなわち約加速度60m/s²)で4時間攪拌する。

【0030】テストA

反応系調製

得られた担体に、実施例4のBに記載の方法で調製したネオジムの混合塩10mlを添加する。固体を回収し、室温で減圧下に乾燥する。乾燥した固体を4時間共粉碎し、その後、実施例4のDに記載の操作方法に従って、この固体を20mlの塩化ジエチルアルミニウムと反応させる。固体の反応系を回収する。

重合操作

実施例1の方法を繰り返すが、上記で得られた反応系55mgを使用し、1時間重合させ、重合停止剤を用いて重合を停止させる。ポリブタジエンは全く生成していない。

【0031】テストB反応系調製

ネオジムの塩を2gのNdCl₃ 無水物に代えて、その他はテストAと同様に操作する。

重合操作

NdCl₃を用いて得られた上記の反応系322.2mgを使用し、1時間重合を行うこと以外は実施例1と同じ操作をする。1時間後、重合反応の媒質にほとんど不溶のゲル状のポリマー1.5gを得る。

【0032】実施例6

この実施例の目的は本発明の触媒の好ましい製造方法で使用するネオジムの混合塩の重要性を示すことにある。

反応系の調製

*

試験	[2Et-C ₆ H ₄ -CO ₂] ₃ Nd	CH ₃ COOH	[2Et-C ₆ H ₄ -CO ₂ H] ₃	Nd%
1	0.35	3.6-10 ⁻²	0.35	7.0
2	0.35	0.35	0.35	5.7
3	0.35	0.7	0.35	4.0

【0035】試験3用に調製した溶液の場合には沈澱物が生成する。これは使用しないで、ハロゲン化反応および膨張剤の抽出および／または錯体化反応には上澄みを用いた。

重合操作

上記で調製した3つの触媒溶液を用いて実施例4と同様の操作を行うが、触媒の使用量、重合の時間は〔表2〕※

試験	触媒量 (mg)	重合時間 (分)	ポリブタジエンの量(g)
1	31.3	25	4.9
2	20.7	20	6.8
3	56.3	50	4
ブランク	33.1	175	1.5

分子量の異なる2つのカルボン酸のモル比が約1であるネオジムオクトエートの溶液を使用するのが有利であることが分かる。

*10 mlのヘプタンを入れたシュレンク管に担体 (MgCl₂ : 1.5 THF) 2.9 gを入れ、得られた懸濁液を攪拌する。この懸濁液にネオジムトリ (2-エチルヘキサノエート) の0.35 Mのトルエン溶液 0.66mlを添加し、実施例4の操作CおよびDに記載の方法に従って操作する。

重合操作

実施例1の操作を繰り返すが、ネオジムトリ (2-エチルヘキサノエート) を用いて得られた上記で固体反応物33.1mgを使用し、重合は175分間行う。シス結合の割合の高いポリブタジエン1.5gが得られる。収率は実施例4でネオジムの混合塩を用いた場合よりもかなり低くなる。

【0033】実施例7

この実施例の目的は、ネオジムの混合塩の調製で使用する分子量の異なる2つのカルボン酸のモル比の重要性を示すことにある。

触媒の調製

3種類のネオジムの混合塩溶液を使用して実施例4に記載の条件で3つの試験を行う。各溶液の濃度 (モル/リットル) および触媒中のネオジム含有量 (重量%) は表1に示してある。

【0034】【表1】

※に示すように変えた。この表には3種類の触媒溶液を用いて得られるポリブタジエンの量と、ネオジムトリ (2-エチルヘキサノエート) を用いたブランク試験で得られるポリブタジエンの量も示してある。

【0036】【表2】【0037】実施例8

この実施例の目的は、本発明の触媒の好ましい製造方法で使用する別のネオジム混合塩を製造方法を示すこと

にある。

触媒の調製

実施例4の操作を繰り返すが、この場合は酢酸の代わりに酪酸を使用し、下記の量の反応物質を使用する：

ネオジムオクタノエートの0.35 Mトルエン溶液の形のネオジムトリ（2-エチルヘキサノエート）：5 ml

エチルー2-ヘキサノ酸：0.32 ml

酪酸：0.3 ml

得られた触媒はネオジムを6.3重量%含有する。

重合操作

実施例1の操作を繰り返すが、上記で調製した触媒22 mgを使用し、重合は15分間行う。重合反応の結果、3.6 gのポリブタジエンを得る。

【0038】実施例9

この実施例は、金属としてセリウムを使用した本発明触媒の製造方法を示す。

触媒の調製

この実施例では、実施例4の操作を繰り返すが、ネオジムの代わりにセリウムを使用し、ネオジムの混合塩と同様の方法で得られるセリウムの混合塩9 ml使用する。セリウムトリ（2-エチルヘキサノエート）の溶液のセリ

ウム濃度は0.1モル/リットルであり、酢酸および2-エチルヘキサノ酸の2種類の酸の濃度は共に0.1モル/リットルである。得られた触媒は4.8重量%のセリウムを含有している。

重合操作

実施例1の操作を繰り返すが、上記で調製した触媒を9.45 mg 使用し、重合は20分で停止する。ポリブタジエン2.8 gを得る。

【0039】実施例10

この実施例は金属としてウランを用いた本発明触媒を示す。

触媒の調製

この実施例では実施例4の操作を繰り返すが、ネオジムの代わりにウランを使用し、ネオジムの混合塩と同様の方法で得られるウランの混合塩を9.5 ml 使用する。得られる触媒は3.3重量%のウランを含有する。

重合操作

実施例1の操作を繰り返すが、ネオジムの混合塩の代わりに上記で得られた触媒を98.1 mg 使用し、55分後に重合を停止する。5 gのポリブタジエンが得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 ピエール ロベール
フランス国 63000 クレルモン＝フェラン
ン アヴニユ アルペール エリザベート
49

(72)発明者 ロジェ スピッツ
フランス国 69360 サン＝サンフォリア
ン＝ドゾン リュ デ フルール セレザ
ン 44

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成13年7月3日(2001. 7. 3)

【公開番号】特開平6-228221

【公開日】平成6年8月16日(1994. 8. 16)

【年通号数】公開特許公報6-2283

【出願番号】特願平5-317318

【国際特許分類第7版】

C08F 4/52 MFG

36/02 MPR

【FI】

C08F 4/52 MFG

36/02 MPR

【手続補正書】

【提出日】平成12年8月25日(2000. 8. 25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記A～Eの反応生成物で構成されることを特徴とする、担体に担持された金属原子を含む担体担持触媒：

A. ジハロゲン化マグネシウムの形をした固体の担体、

B. 担体の膨張剤、

C. メンデレーフ元素周期律表の原子番号57～71または92の金属の中から選択される少なくとも1種の希土類金属の化合物、

この金属化合物がハロゲン化物でない場合にはさらに、

D. 式： X_nAlR_{3-n} （ここで、Xは塩素、臭素、ヨウ素、フッ素原子を表し、Alはアルミニウムを表し、Rは炭素数1～15のアルキル基を表し、nは1～3の数字である）で表されるアルミニウムのハロゲン化物および交換可能なハロゲンを有する、アルミニウムのハロゲン化誘導体以外の、ハロゲン化物で構成される群の中から選択されるハロゲン化剤、

E. 式： $X_mAl(R')_{3-m}$ （ここで、Xはハロゲン原子を表し、Alはアルミニウムを表し、R'は水素原子または炭素数1～8のアルキル基を表すが、3つの置換基R'が同時に水素原子を表すことはなく、mは0、1または2を表す）で表される少なくとも1種のアルミニウムの有機誘導体（この有機誘導体は必要に応じて用いられるハロゲン化剤がアルミニウムを含まないハロゲン化物である場合には必ず使用し、ハロゲン化剤がアルミニウムを含む場合には使用してもよい）、
固体反応物中には担体膨張剤は残留しない。

【請求項2】 担体を構成するジハロゲン化マグネシウムがジクロロマグネシウムである請求項1に記載の触媒。

【請求項3】 担体の膨張剤がエーテルである請求項1に記載の触媒。

【請求項4】 上記のエーテルがテトラヒドロフランである請求項3に記載の触媒。

【請求項5】 希土類金属化合物がハロゲン化物および炭素数2～12のカルボン酸の塩で構成される群の中から選択される請求項1～4のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項6】 カルボン酸の塩を炭素数が2～12および炭素数が2～5の分子量の異なる2種類のカルボン酸の存在下で芳香族溶媒中に溶解したものである請求項5に記載の触媒。

【請求項7】 分子量の異なる2種類のカルボン酸が2-エチルヘキサン酸および酢酸である請求項5に記載の触媒。

【請求項8】 金属がネオジムである請求項1～7のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項9】 下記一連の操作を行って共沈で製造することを特徴とする担体に固定された金属原子を含む担体担持触媒の調製方法：

(1) メンデレーフの元素周期律表の原子番号が57～71または92の金属の少なくとも1種の化合物の存在下に、マグネシウムのジハロゲン化物をベースとした担体をこの担体の膨張剤に溶解し、

(2) 得られた溶液を0℃以下の温度に保った不活性炭化水素溶媒に添加し、

(3) 担体と金属化合物との反応で生じた固体沈澱物を回収し、

(4) 固体沈澱物を不活性炭化水素溶媒で洗浄し、

(5) 乾燥、必要な場合にはさらに膨張剤の抽出および／または錯体化を行って、単離した固体から膨張剤を除去し、

- (6) 出発材料の金属化合物がハロゲン化物の場合には、触媒を回収し、
- (7) 出発材料の金属化合物がハロゲン化物の形でない場合には、膨張剤を除去した固体反応物をハロゲン化し、
- (8) ハロゲン化された固体反応物を炭化水素溶媒で洗浄し、乾燥し、
- (9) $X_mAlR'_{3-m}$ （ここで、各記号は上記の意味を有する）で表される少なくとも1種のアルミニウムの有機化合物を添加し、
- (10) 不活性炭化水素溶媒で洗浄後、乾燥して固体触媒を回収する。

【請求項10】 金属化合物担体が塩化マグネシウムであり、膨張剤がテトラヒドロフランである請求項9に記載の方法。

【請求項11】 金属化合物がハロゲン化物、炭素数2～12のカルボン酸の塩および炭素数2～12および炭素数2～5の分子量の異なる2種類のカルボン酸の存在下に芳香族溶媒に溶解した炭素数2～12のカルボン酸の混合塩で構成される群の中から選択される請求項10に記載の方法。

【請求項12】 下記A～Gを特徴とする担体に固定された金属原子を含む担体担持触媒の調製方法：

- A. マグネシウムのジハロゲン化物をベースとした担体を担体の膨張剤に溶解する工程、
- B. 炭素数2～12および炭素数2～5の分子量の異なる2種類のカルボン酸の存在下で沸点に加熱した芳香族溶媒に溶解した炭素数2～12のカルボン酸と原子番号57～71または92の希土類金属の少なくとも1種の化合物とを反応させて混合塩を調製する工程、
- C. 不活性炭化水素溶媒中で工程Aで得られた膨張済み担体と工程Bで得られた混合塩とを反応させて固体反応物を回収する工程、
- D. 担体と膨張剤のモル比（担体／膨張剤）が1：0.5となるまで固体反応物を乾燥させて、固体反応物から膨張剤を部分的に抽出する工程、
- E. 残留する膨張剤をさらに抽出し、不活性炭化水素溶媒の存在下で固体反応物をハロゲン化する工程、
- F. ハロゲン化した固体反応物を単離し、炭化水素溶媒で洗浄し、乾燥させる工程、
- G. 工程Eで用いるハロゲン化剤がアルミニウムの有機ハロゲン化物でない場合にはハロゲン化物と一緒に有機アルミニウム化合物を必ず使用し、工程Eで用いたハロゲン化剤がアルミニウムの有機ハロゲン化物である場合

には、有機アルミニウム化合物の使用は任意である。

【請求項13】 マグネシウムのジハロゲン化物が塩化マグネシウムであり、膨張剤がテトラヒドロフランであり、膨張剤の除去試薬およびハロゲン化剤が式 X_nAlR_{3-n} （記号は上記と同じ意味）に対応する単一の化合物である請求項12に記載の方法。

【請求項14】 混合塩が2-エチルヘキサン酸および酢酸の存在下にトルエンに溶解したネオジムトリ（2-エチルヘキサノエート）である請求項12または13に記載の方法。

【請求項15】 下記A～Eの反応生成物で構成される有機金属触媒を用いて炭化水素溶媒中で少なくとも1種の共役ジエンを重合させることを特徴とする共役ジエンポリマーの重合および共重合方法：

- A. ジハロゲン化マグネシウムの形の固体担体、
- B. 担体の膨張剤、
- C. メンデレーフの元素周期律表の原子番号57～71または92の中から選択される少なくとも1種の金属の化合物、
- D. 式： X_nAlR_{3-n} （ここで、Xは塩素、臭素、ヨウ素、フッ素原子を表し、Alはアルミニウムを表し、Rは炭素数1～15のアルキル基を表し、nは1～3の数字である）で表されるハロゲン化アルミニウム化合物およびアルミニウムのハロゲン化誘導体以外のハロゲン化物で構成される群の中から選択されるハロゲン化剤、
- E. 式： $X_mAl(R')_{3-m}$ （ここで、Xはハロゲン原子を表し、Alはアルミニウムを表し、R'は水素原子または炭素数1～8のアルキル基を表すが、3個の置換基R'が同時に水素原子を表すことはなく、mは0、1または2を表す）で表される少なくとも1種のアルミニウムの有機誘導体（ただし、必要に応じて用いられるハロゲン化剤がアルミニウムを含まないハロゲン化物である場合にはこの有機誘導体を必ず使用し、ハロゲン化剤がアルミニウムを含む場合には使用してもしなくてもよい）。

【請求項16】 マグネシウムのジハロゲン化物が塩化マグネシウムであり、膨張剤がテトラヒドロフランであり、膨張剤の除去試薬およびハロゲン化剤が式 X_nAlR_{3-n} （記号の意味は上記と同じ）に対応する単一の化合物である請求項15に記載の方法。

【請求項17】 混合塩が2-エチルヘキサン酸および酢酸の存在下にトルエンに溶解されたネオジムのトリ（2-エチルヘキサノエート）である請求項15または16に記載の方法。